

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年12 月31 日 (31.12.2003)

PCT

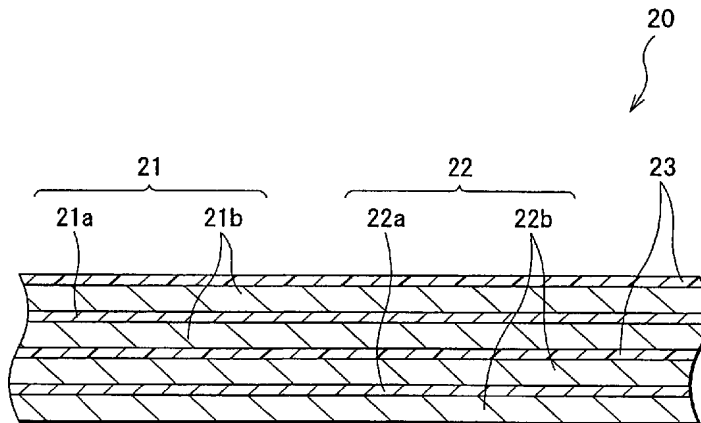
(10) 国際公開番号  
WO 2004/001880 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/02, 10/40 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007702 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 鑑 (YAMAMOTO, Takeru) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 狩野 巖太郎 (KANO, Gentaro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 明石 寛之 (AKASHI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).  
(22) 国際出願日: 2003 年6 月18 日 (18.06.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2002-180197 2002 年6 月20 日 (20.06.2002) JP (74) 代理人: 藤島 洋一郎 (FUJISHIMA, Youichiro); 〒160-0022 東京都新宿区新宿1丁目9番5号 大台ビル2階 Tokyo (JP).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE AND CELL COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 電極およびそれを用いた電池



(57) Abstract: An electrode leading to an excellent charging/discharging cycle characteristic and a high energy density, and a cell are disclosed. The cell comprises a wound electrode body (20) on which a positive electrode (21) and a negative electrode (22) are wound with an electrolyte-impregnated separator (23) interposed therebetween. Lithium metal is precipitated on the negative electrode (22) during charging. The capacity of the negative electrode (22) is expressed by the sum of the capacity component attributed to absorption/revelation of lithium and a capacity component attributed to precipitation/dissolution of lithium metal. The positive electrode (22) has a mix layer (22b) containing a powdery negative electrode active material. The mix layer (22b) exhibits a liquid absorption property that when a drop of 1  $\mu\text{dm}^3$  of propylene carbonate is made to fall at 23 °C, the angle of contact of the mix layer with the propylene carbonate drop becomes 10° or less within 100 seconds. Thus, the electrolyte soaks in the mix layer (22b) rapidly and uniformly, and lithium metal precipitates uniformly on the whole mix layer (22b).

(57) 要約: 充放電サイクル特性に優れ、高エネルギー密度を得ることができる電極および電池を提供する。正極(21)と負極(22)とが電解液が含浸されたセパレータ(23)を介して巻回された巻回電極体(20)を備える。

[続葉有]



WO 2004/001880 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

負極(22)には充電の途中においてリチウム金属が析出するようになっており、負極(22)の容量はリチウムの吸蔵・離脱による容量成分とリチウム金属の析出・溶解による容量成分との和により表される。負極(22)は、また、粉末状の負極活物質を有する合剤層(22b)を有しており、合剤層(22b)が23°Cにおいてプロピレンカーボネート1  $\mu$  dm<sup>3</sup>を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴との接触角が100秒以内に10度以下となる吸液特性を有している。これにより、合剤層(22b)に電解液が迅速かつ均一に染み込み、合剤層(22b)の全体においてリチウム金属が均一に析出する。

## 明細書

電極およびそれを用いた電池

## 技術分野

本発明は、正極および負極と共に電解液を備えた電池、およびそれに用いられる電極に関する。

## 背景技術

近年、携帯電話、PDA (personal digital assistant ; 個人用携帯型情報端末機器) あるいはノート型コンピュータに代表される携帯型電子機器の小型化および軽量化が精力的に進められ、その一環として、それらの駆動電源である電池、特に二次電池のエネルギー密度の向上が強く望まれている。

高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、例えば、負極に炭素材料などのリチウム (Li) を吸蔵および離脱することが可能な材料を用いたりリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池では、負極材料中に吸蔵されたリチウムが必ずイオン状態であるように設計されるため、エネルギー密度は負極材料中に吸蔵することが可能なリチウムイオン数に大きく依存する。よって、リチウムイオン二次電池では、リチウムイオンの吸蔵量を高めることによりエネルギー密度を更に向上させることができると考えられる。しかし、現在リチウムイオンを最も効率的に吸蔵および離脱することが可能な材料とされている黒鉛の吸蔵量は、1 g 当たりの電気量換算で 372 mA h と理論的に限界があり、最近では精力的な開発活動により、その限界値まで高められつつある。

高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、また、負極にリチウム金属を用い、負極反応にリチウム金属の析出および溶解反応のみを利用したりリチウム二次電池がある。リチウム二次電池は、リチウム金属の理論電気化学当量が  $2054 \text{ mA h} / \text{cm}^3$  と大きく、リチウムイオン二次電池で用いられる黒鉛の 2.5 倍にも相当するので、リチウムイオン二次電池を上回る高いエネルギー密度を得られるものと期待されている。これまでも、多くの研究者等によりリチ

ウム二次電池の実用化に関する研究開発がなされてきた（例えば、Lithium Batteries, Jean-Paul Gabano 編, Academic Press, 1983, London, New York）。

ところが、リチウム二次電池は、充放電を繰り返した際の放電容量の劣化が大きく、実用化が難しいという問題があった。この容量劣化は、リチウム二次電池が負極においてリチウム金属の析出・溶解反応を利用していることに基づいており、充放電に伴い、正負極間で移動するリチウムイオンに対応して負極の体積が容量分だけ大きく増減するので、負極の体積が大きく変化し、リチウム金属結晶の溶解反応および再結晶化反応が可逆的に進みづらくなってしまうことによるものである。しかも、負極の体積変化は高エネルギー密度を実現しようとするほど大きくなり、容量劣化もいっそう著しくなる。また、析出したリチウムが脱落したり、電解液との被膜形成により損失してしまうことも、容量劣化の原因と考えられる。

そこで本出願人は、負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分との和により表される二次電池を新たに開発した（国際公開 W0 01/22519 A1 パンフレット参照）。これは、負極にリチウムを吸蔵および離脱することが可能な炭素材料を用い、充電の途中において炭素材料の表面にリチウムを析出させるようにしたものである。この二次電池によれば、高エネルギー密度を達成しつつ、充放電サイクル特性を向上させることが期待できる。

しかしながら、この二次電池においても、リチウム二次電池と同様に、リチウムの析出・溶解反応を利用しているので、リチウムイオン二次電池に比べて充放電を繰り返した際の放電容量の劣化が大きいという問題があった。この問題を解決するには、負極の全体において均一にリチウムを析出させることが重要であると考えられる。そのためには、負極の構造を工夫する必要がある。

なお、従来のリチウムイオン二次電池においても、構造を工夫して特性を向上させる報告が多数なされている。例えば、特開平 10-270016 号公報では、電極表面に連続的な浅い溝を設けることにより電極表面における吸液速度を向上させる方法が、また特開平 10-97863 号公報では、電極の空隙率を規定することにより、電極の吸液速度を向上させる方法が報告されている。

しかしながら、特開平10-270016号公報に開示された方法では、電極表面における吸液速度を向上させることができるものの、電極全体における吸液速度を向上させることは難しく、そのため十分な特性を得ることは難しい。また、特開平10-97863号公報に開示された方法では、電極の吸液速度を向上できる一方、電極の体積密度が犠牲になるため、高いエネルギー密度を得ることは難しい。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、充放電サイクル特性に優れ、高エネルギー密度を得ることができる電極および電池を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明による電極は、粉末状の電極活物質を含む合剤層を有し、合剤層が、23℃においてプロピレンカーボネート1 $\mu\text{dm}^3$ を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴との接触角が100秒以内に10度以下になることで示される吸液特性を有するものである。

本発明による電池は、正極および負極と共に、電解液を備えたものであって、正極および負極のうちの少なくとも一方は、粉末状の電極活物質を含むと共に、23℃においてプロピレンカーボネート1 $\mu\text{dm}^3$ を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴との接触角が100秒以内に10度以下になることで示される吸液特性を有する合剤層を備えたものである。

本発明による電極および電池では、電極の合剤層が、23℃においてプロピレンカーボネート1 $\mu\text{dm}^3$ を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴との接触角が100秒以内に10度以下になることで示される吸液特性を有しているので、合剤層に電解液が迅速かつ均一に染み込む。よって、充放電サイクル特性に優れ、高エネルギー密度が得られる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

第2図は、第1図に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す

断面図である。

第 3 図は、負極とプロピレンカーボネート滴とがなす接触角を説明するための図である。

第 4 図は、本発明の実施例 1-1 ～ 1-6 に係る負極の合剤層の体積密度と吸液終了時間との関係を表す特性図である。

第 5 図は、本発明の実施例 1-7 ～ 1-12 に係る負極の合剤層の体積密度と吸液終了時間との関係を表す特性図である。

第 6 図は、本発明の実施例 1-13 ～ 1-18 に係る負極の合剤層の体積密度と吸液終了時間との関係を表す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

第 1 図は本発明の一実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 11 の内部に、帯状の正極 21 と負極 22 とがセパレータ 23 を介して巻回された巻回電極体 20 を有している。電池缶 11 は、例えばニッケル (Ni) のめっきがされた鉄 (Fe) により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 11 の内部には、電解液が注入されセパレータ 23 に含浸されている。また、巻回電極体 20 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 12, 13 がそれぞれ配置されている。

電池缶 11 の開放端部には、電池蓋 14 と、この電池蓋 14 の内側に設けられた安全弁機構 15 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient; PTC 素子) 16 とが、ガスケット 17 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 11 の内部は密閉されている。電池蓋 14 は、例えば、電池缶 11 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 15 は、熱感抵抗素子 16 を介して電池蓋 14 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 15a が反転して電池蓋 14 と巻回電極体 20 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 16 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流

による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット 17 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

巻回電極体 20 は、例えば、センターピン 24 を中心に巻回されている。巻回電極体 20 の正極 21 にはアルミニウム (A1) などよりなる正極リード 25 が接続されており、負極 22 にはニッケルなどよりなる負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は安全弁機構 15 に溶接されることにより電池蓋 14 と電氣的に接続されており、負極リード 26 は電池缶 11 に溶接され電氣的に接続されている。

第 2 図は第 1 図に示した巻回電極体 20 の一部を拡大して表すものである。正極 21 は、例えば、対向する一対の面を有する集電体 21a の両面に合剤層 21b が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、集電体 21a の片面のみに合剤層 21b を設けるようにしてもよい。集電体 21a は、例えば、厚みが  $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$  程度であり、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。合剤層 21b は、例えば、厚みが  $80\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$  であり、電極活物質である正極活物質を含んで構成されている。なお、合剤層 21b の厚みは、合剤層 21b が集電体 21a の両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

合剤層 21b は、例えば、定常状態（例えば、5 回程度充放電を繰り返した後）で、後述する負極活物質 1g 当たり  $280\text{mAh}$  以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことが必要であり、 $350\text{mAh}$  以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことがより好ましい。よって、正極活物質としては、例えば、リチウム酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの 2 種以上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、一般式  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  で表されるリチウム複合酸化物あるいはリチウムを含んだ層間化合物が好ましい。なお、M は 1 種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト (Co)、ニッケル、マンガン (Mn)、鉄、アルミニウム、バナジウム (V) およびチタン (Ti) のうちの少なくとも 1 種が好ましい。x は、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x$

≦ 1. 10 の範囲内の値である。また、他にも、スピネル型結晶構造を有する  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、あるいはオリビン型結晶構造を有する  $\text{LiFePO}_4$  など高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。

但し、リチウムは、必ずしも正極活物質から全て供給される必要はなく、例えば、負極 22 にリチウム金属等を貼り合わせることで、電池内のリチウムイオンを補充することにより供給してもよい。すなわち、電池系内に負極活物質 1 g 当たり 280 mAh 以上の充放電容量相当分のリチウムが存在すればよい。この電池系内のリチウム量は、電池の放電容量を測定することによって定量することができる。

なお、上記正極活物質は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において 600℃～1000℃ の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

合剤層 21b は、また、例えば導電剤を含んでおり、必要に応じて更に結着剤を含んでいてもよい。導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、そのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴム、またはポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられ、そのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。

負極 22 は、例えば、正極 21 と同様に、対向する一対の面を有する集電体 22a の両面に合剤層 22b が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、集電体 22a の片面のみに合剤層 22b を設けるようにしてもよい。集電体 22a は、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

合剤層 22b は、粉末状の電極活物質である負極活物質と、必要に応じて、例えば合剤層 21b と同様の結着剤を含んで構成されている。合剤層 22b の厚みは、例えば、60 μm～250 μm である。この厚みは、合剤層 22b が集電体

2 2 a の両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

粉末状の負極活物質としては、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料が挙げられる。なお、本明細書において軽金属の吸蔵・離脱というのは、軽金属イオンがそのイオン性を失うことなく電気化学的に吸蔵・離脱されることを言う。これは、吸蔵された軽金属が完全なイオン状態で存在する場合のみならず、完全なイオン状態とは言えない状態で存在する場合も含む。これらに該当する場合としては、例えば、黒鉛に対する軽金属イオンの電気化学的なインタカレーション反応による吸蔵が挙げられる。また、金属間化合物を含む合金への軽金属の吸蔵、あるいは合金の形成による軽金属の吸蔵も挙げることができる。

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、例えば、黒鉛、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料が挙げられる。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好な充放電サイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。

黒鉛としては、例えば、真密度が  $2.10 \text{ g/cm}^3$  以上のものが好ましく、 $2.18 \text{ g/cm}^3$  以上のものであればより好ましい。なお、このような真密度を得るには、(002)面のC軸結晶子厚みが  $14.0 \text{ nm}$  以上であることが必要である。また、(002)面の面間隔は  $0.340 \text{ nm}$  未満であることが好ましく、 $0.335 \text{ nm}$  以上  $0.337 \text{ nm}$  以下の範囲内であればより好ましい。

黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。人造黒鉛であれば、例えば、有機材料を炭化して高温熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。高温熱処理は、例えば、必要に応じて窒素 ( $\text{N}_2$ ) などの不活性ガス気流中において  $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  で炭化し、毎分  $1^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  の速度で  $900^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$  まで昇温してこの温度を0時間～30時間程度保持し仮焼すると共に、 $2000^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $2500^\circ\text{C}$  以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持することにより行う。

出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。

ピッチには、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、アスファルトなどを蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合することにより得られるもの、木材還流時に生成されるもの、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラートまたは3, 5-ジメチルフェノール樹脂がある。これらの石炭あるいはピッチは、炭化の途中最高400℃程度において液体として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層配向した状態となり、そののち約500℃以上で固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスとなる（液相炭素化過程）。

有機材料としては、また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体（例えば、上述した化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド）、またはそれらの混合物を用いることができる。更に、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンなどの縮合複素環化合物あるいはその誘導体、またはそれらの混合物を用いることもできる。

なお、粉碎は、炭化、仮焼の前後、あるいは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行ってもよい。これらの場合には、最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。但し、嵩密度および破壊強度の高い黒鉛粉末を得るには、原料を成型したのち熱処理を行い、得られた黒鉛化成型体を粉碎・分級することが好ましい。

例えば、黒鉛化成型体を作製する場合には、フィラーとなるコークスと、成型剤あるいは焼結剤となるバインダーピッチとを混合して成型したのち、この成型体を1000℃以下の低温で熱処理する焼成工程と、焼成体に溶融させたバインダーピッチを含浸させるピッチ含浸工程とを数回繰り返してから、高温で熱処理する。含浸させたバインダーピッチは、以上の熱処理過程で炭化し、黒鉛化される。ちなみに、この場合には、フィラー（コークス）とバインダーピッチとを原料にしているので多結晶体として黒鉛化し、また原料に含まれる硫黄や窒素が熱

処理時にガスとなって発生することから、その通り路に微小な空孔が形成される。よって、この空孔により、リチウムの吸蔵・離脱反応が進行し易くなると共に、工業的に処理効率が高いという利点もある。なお、成型体の原料としては、それ自身に成型性、焼結性を有するフィラーを用いてもよい。この場合には、バインダーピッチの使用は不要である。

難黒鉛化性炭素としては、(002)面の面間隔が0.37 nm以上、真密度が1.70 g/cm<sup>3</sup>未満であると共に、空気中での示差熱分析(differential thermal analysis ; DTA)において700℃以上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

このような難黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を1200℃程度で熱処理し、粉碎・分級することにより得られる。熱処理は、例えば、必要に応じて300℃～700℃で炭化した(固相炭素化過程)のち、毎分1℃～100℃の速度で900℃～1300℃まで昇温し、この温度を0～30時間程度保持することにより行う。粉碎は、炭化の前後、あるいは昇温過程の間で行ってもよい。

出発原料となる有機材料としては、例えば、フルフリルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合体、またはこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であるフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンあるいはポリパラフェニレンなどの共役系樹脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒー豆類、竹類、キトサンを含む甲殻類、バクテリアを利用したバイオセルロース類を用いることもできる。更に、水素原子(H)と炭素原子(C)との原子数比H/Cが例えば0.6～0.8である石油ピッチに酸素(O)を含む官能基を導入(いわゆる酸素架橋)させた化合物を用いることもできる。

この化合物における酸素の含有率は3%以上であることが好ましく、5%以上であればより好ましい(特開平3-252053号公報参照)。酸素の含有率は炭素材料の結晶構造に影響を与え、これ以上の含有率において難黒鉛化性炭素の物性を高めることができ、負極22の容量を向上させることができるからである。ちなみに、石油ピッチは、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原

油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、またはアスファルトなどを、蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出あるいは化学重縮合することにより得られる。また、酸化架橋形成方法としては、例えば、硝酸、硫酸、次亜塩素酸あるいはこれらの混酸などの水溶液と石油ピッチとを反応させる湿式法、空気あるいは酸素などの酸化性ガスと石油ピッチとを反応させる乾式法、または硫黄、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄などの固体試薬と石油ピッチとを反応させる方法を用いることができる。

なお、出発原料となる有機材料はこれらに限定されず、酸素架橋処理などにより固相炭化過程を経て難黒鉛化性炭素となり得る有機材料であれば、他の有機材料でもよい。

難黒鉛化性炭素としては、上述した有機材料を出発原料として製造されるものの他、特開平 3-137010 号公報に記載されているリン（P）と酸素と炭素とを主成分とする化合物も、上述した物性パラメータを示すので好ましい。

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。これらは高いエネルギー密度を得ることができるので好ましく、特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れた充放電サイクル特性を得ることができるのでより好ましい。なお、本明細書において、合金には 2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの 2 種以上が共存するものがある。

このような金属元素あるいは半金属元素としては、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム、インジウム（In）、ケイ素（Si）、亜鉛（Zn）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、銀（Ag）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）またはハフニウム（Hf）が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式  $M_a M_b L_i$ 、あるいは化学式  $M_a M_c M_d$  で表されるものが挙げられる。

これら化学式において、M a はリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、M b はリチウムおよびM a 以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、M c は非金属元素の少なくとも1種を表し、M d はM a 以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、q および r の値はそれぞれ  $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$  である。

中でも、短周期型周期表における4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、LiAl, AlSb, CuMgSb, SiB<sub>4</sub>, SiB<sub>6</sub>, Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Sn, Ni<sub>2</sub>Si, TiSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>, CaSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, Cu<sub>5</sub>Si, FeSi<sub>2</sub>, MnSi<sub>2</sub>, NbSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub>, ZnSi<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, SiO<sub>v</sub> ( $0 < v \leq 2$ ), SnO<sub>w</sub> ( $0 < w \leq 2$ ), SnSiO<sub>3</sub>, LiSiOあるいはLiSnOなどがある。

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、更に、他の金属化合物あるいは高分子材料が挙げられる。他の金属化合物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどの酸化物や、あるいはLiN<sub>3</sub>などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

これらの負極活物質の中でも、特に、リチウムイオンの吸蔵反応が活性なものをを用いることが好ましく、中でも、充放電電位が比較的リチウム金属に近いものを用いることが望ましい。

また、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧（すなわち電池電圧）が過充電電圧よりも低い時点で負極22にリチウム金属が析出し始めるようになっている。つまり、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極22にリチウム金属が析出しており、負極22の容量は、リチウムの吸蔵・離脱に

よる容量成分と、リチウム金属の析出・溶解による容量成分との和で表される。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料とリチウム金属との両方が負極活物質として機能し、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料はリチウム金属が析出する際の基材となっている。

なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会（電池工業会）の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」（SBA G1101）に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。具体的には、この二次電池では、例えば開回路電圧が4.2Vの時に完全充電となり、開回路電圧が0V以上4.2V以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。

これにより、この二次電池では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、充放電サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっていく。これは、負極22にリチウム金属を析出させるという点では負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた従来のリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、次のような利点が生じるためであると考えられる。

第1に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることが難しく、それが充放電サイクル特性を劣化させる原因となっていたが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、この二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることができることである。第2に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解に伴う体積変化が大きく、それも充放電サイクル特性を劣化させる原因となっていたが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウム金属が析出するので体積変化が少ないことである。第3に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解量が多ければ多いほど上記の問題も大きくなるが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱も充放電容

量に寄与するので、電池容量が大きいわりにはリチウム金属の析出・溶解量が小さいことである。第4に、従来のリチウム二次電池では急速充電を行うとリチウム金属がより不均一に析出してしまうので充放電サイクル特性が更に劣化してしまうが、この二次電池では充電初期においてはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムが吸蔵されるので急速充電が可能となることである。

これらの利点をより効果的に得るためには、例えば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極22に析出するリチウム金属の最大析出容量は、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上3.0倍以下であることが好ましい。リチウム金属の析出量が多過ぎると従来のリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまい、少な過ぎると充放電容量を十分に大きくすることができないからである。また、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力は、150 mA h / g 以上であることが好ましい。リチウムの吸蔵・離脱能力が大きいほどリチウム金属の析出量は相対的に少なくなるからである。なお、負極材料の充電容量能力は、例えば、リチウム金属を対極として、この負極材料を負極活物質とした負極について0 Vまで定電流・定電圧法で充電した時の電気量から求められる。負極材料の放電容量能力は、例えば、これに引き続き、定電流法で10時間以上かけて2.5 Vまで放電した時の電気量から求められる。

更に、この二次電池では、負極22の合剤層22bが、23℃においてプロピレンカーボネート1  $\mu$  dm<sup>3</sup> を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴Pとの接触角 $\theta$ （第3図）が100秒以内に10度以下になることで示される吸液特性を有するように構成されている。この二次電池では、電解液が保持される部分でのみリチウムの析出・溶解反応が進行し、反応析出部位は電解液が合剤層22bに染み込む速度に依存するので、合剤層22bをこのように構成することにより、合剤層22bに電解液を迅速かつ均一に染み込ませ、リチウム金属を均一に析出させることができるからである。すなわち、リチウム金属が偏析して、析出したリチウム金属が脱落したり、析出したリチウムと電解液とが反応してリチウムの損失が生じてしまうことが抑制されることが考えられる。

なお、合剤層22bに電解液を迅速かつ均一に染み込ませる方法としては、空

隙率を大きくすることが考えられるが、空隙率を大きくすると体積密度が小さくなるので、高いエネルギー密度を得ることは難しい。また、合剤層 2 2 b に電解液が染み込む速度は、電極における空隙全体に比例するものではなく、空隙の分布状態に依存していると考えられ、例えば、個々の空隙が小さくても、空隙が電極全体に均一かつ連続的に分布していれば、電解液を迅速に染み込ませることができ、逆に個々の空隙の体積が大きくても、空隙が不均一または断続的に分布していると、電解液を迅速に染み込ませることは難しい。そこで、本実施の形態では、合剤層 2 2 b の吸液特性を上記のように規定することにより、体積密度を大きくしても、電解液を迅速かつ均一に染み込ませることができるようになっている。合剤層 2 2 b の体積密度は、十分なエネルギー密度を得るには、 $1.5 \text{ g/cm}^3$  以上とすることが好ましく、 $1.65 \text{ g/cm}^3$  とすればより好ましく、 $1.75 \text{ g/cm}^3$  とすれば更に好ましい。なお、負極活物質として炭素材料を用いる場合、炭素材料の黒鉛の真密度は理論値で  $2.265 \text{ g/cm}^3$  であるので、合剤層 2 2 b の体積密度は現実的には  $2.2 \text{ g/cm}^3$  以下となる。

合剤層 2 2 b が上記吸液特性を有するようにするには、負極活物質間に形成される空隙を小さく、かつむらなく均一に分布させることが必要である。それには粉末状の負極活物質として、合剤層 2 2 b において最密充填することができるように球形のものを含んでいることが好ましい。具体的には、合剤層 2 2 b における負極活物質の陰影の円形度の平均値（平均円形度）が、0.7 以上であることが好ましい。

なお、円形度とは、陰影の面積と、陰影の面積と等しい円（その直径を有効直径という）の中心を陰影の中心に置いたときの陰影と円の重なった領域の面積との比率により定義され、数式 1 で表される。

（数式 1）

$$\text{円形度} = A / S$$

式中、A は陰影の面積と等しい円の中心を陰影の中心に置いたときの陰影と円とが重なった領域の面積を表し、S は陰影の面積を表す。

また、有効直径は数式 2 で表される。

（数式 2）

$$\text{有効直径} = 2 \left( S / \Pi \right)^{1/2}$$

式中  $\Pi$  は円周率を表す。

球形の負極活物質としては、例えば液相炭素化過程で出現するメソフェーズ小球体をピッチマトリックスから分離したメソフェーズマイクロビーズ、高分子樹脂の球状重合体を炭素化して得られる材料、タールやピッチを球状に成型、酸化処理した後、炭素処理した材料が用いられる。また、球形でない炭素粒子を造粒することにより二次粒子レベルで球形としたものを用いてもよい。造粒には、例えば、溶媒または造粒助剤を含む液体を使用して攪拌転動して造粒する湿式法、または無添加で転動する乾式法を用いることができる。更に、球状でない炭素粒子を粉砕することにより球形としたものを用いてもよい。

また、合剤層 22b に上記吸液特性を有するようにするには、粉末状の負極活物質として、潰れにくく、粒子間の空隙を消滅させることなく保持できるものを含んでいることが好ましい。このような負極活物質としては、体積弾性率が 14 GPa 以上であるものが好ましい。なお、負極活物質の表面の一部に体積弾性率が 14 GPa 以上の被膜を有しており、負極活物質全体における体積弾性率の平均値が 14 GPa 以上になっていてもよい。

体積弾性率が 14 GPa 以上の負極活物質としては、例えばダイヤモンド状炭素等の非結晶質炭素、難黒鉛化性炭素、スズ ( $\text{Sn}$ ) あるいは亜鉛 ( $\text{Zn}$ ) が挙げられる。14 GPa 以上の被膜を構成する材料としては、エネルギー密度を低下させない観点から、リチウムの吸蔵および離脱による容量を持つことがより好ましいが、これに限定されず、上記材料以外に例えば銅あるいはニッケルなどの各種遷移金属、または酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) などの各種遷移金属化合物を用いてもよい。これらを負極活物質の表面に被覆させる手法としては、一般に公知なあらゆる手段をとることができる。例えば、後述のスラリー作製時に添加してもよいし、乾式あるいは湿式担持した後、焼結してもよいし、蒸着、CVD (chemical vapor deposition ; 化学気相成長) 法などを用いてもよい。

更に、合剤層 22b に上記吸液特性を有するようにするには、電解液が浸透する通路を確保できるように、粉末状の負極活物質として、粉末を貫通する細孔を

有しているものを含んでいることが好ましい。この貫通孔を有する負極活物質の合剤層 22b における含有量は 50 質量%以上であることが好ましい。電解液が浸透する通路を十分に確保することができるからである。

なお、細孔を貫通させる手法としては、例えば造粒法、炭素化に伴う熱処理時に高温で気化、脱離するピッチなどの除去可能な物質を配合しそれを除去する方法など公知のものを用いることができる。例えば、造粒法の場合、溶媒または造粒助剤を含む液体を使用して攪拌転動して造粒する湿式法を用いてもよいし、無添加で転動する乾式法を用いてもよい。

セパレータ 23 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら 2 種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100℃以上160℃以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ 23 を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

このポリオレフィン製の多孔質膜は、例えば、熔融状態のポリオレフィン組成物に熔融状態で液状の低揮発性溶媒を混練し、均一なポリオレフィン組成物の高濃度溶液としたのち、これをダイスにより成型し、冷却してゲル状シートとし、延伸することにより得られる。

低揮発性溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカンあるいは流動パラフィンなどの低揮発性脂肪族または環式の炭化水素を用いることができる。ポリオレフィン組成物と低揮発性溶媒との配合割合は、両者の合計を 100 質量%として、ポリオレフィン組成物が 10 質量%以上 80 質量%以下、更には 15 質量%以上 70 質量%以下であることが好ましい。ポリオレフィン組成物が少なすぎると、成型時にダイス出口で膨潤あるいはネックインが大きくなり、シート成形が困難となるからである。一方、ポリオレフィン組

成物が多すぎると、均一な溶液を調製することが難しいからである。

ポリオレフィン組成物の高濃度溶液をダイスにより成型する際には、シートダイスの場合、ギャップは例えば0.1 mm以上5 mm以下とすることが好ましい。また、押し出し温度は140℃以上250℃以下、押し出し速度は2 cm/分以上30 cm/分以下とすることが好ましい。

冷却は、少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、または冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し出したポリオレフィン組成物の高濃度溶液は、冷却前あるいは冷却中に1以上10以下、好ましくは1以上5以下の引取比で引き取ってもよい。引取比が大きすぎると、ネックインが大きくなり、また延伸する際に破断も起こしやすくなり、好ましくないからである。

ゲル状シートの延伸は、例えば、このゲル状シートを加熱し、テンター法、ロール法、圧延法あるいはこれらを組み合わせた方法により、二軸延伸で行うことが好ましい。その際、縦横同時延伸でも、逐次延伸のいずれでもよいが、特に、同時二次延伸が好ましい。延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点に10℃を加えた温度以下、更には結晶分散温度以上融点未満とすることが好ましい。延伸温度が高すぎると、樹脂の溶融により延伸による効果的な分子鎖配向ができず好ましくないからであり、延伸温度が低すぎると、樹脂の軟化が不十分となり、延伸の際に破膜しやすく、高倍率の延伸ができないからである。

なお、ゲル状シートを延伸したのち、延伸した膜を揮発溶剤で洗浄し、残留する低揮発性溶媒を除去することが好ましい。洗浄したのちは、延伸した膜を加熱あるいは送風により乾燥させ、洗浄溶媒を揮発させる。洗浄溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素系炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭素、またはジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類のように易揮発性のものを用いる。洗浄溶剤は用いた低揮発性溶媒に応じて選択され、単独あるいは混合して用いられる。洗浄は、揮発性溶剤に浸漬して抽出する方法、揮発性溶剤を振り掛ける方法、あるいはこれらを組み合わせた方法により行うことができる。この洗浄は、延伸した

膜中の残留低揮発性溶媒がポリオレフィン組成物 100 質量部に対して 1 質量部未満となるまで行う。

セパレータ 23 に含浸された電解液は、液状の溶媒、例えば有機溶剤などの非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩とを含んでいる。液状の非水溶媒というのは、例えば、非水化合物よりなり、25℃における固有粘度が 10.0 mPa・s 以下のものを言う。なお、電解質塩を溶解した状態での固有粘度が 10.0 mPa・s 以下のものでもよく、複数種の非水化合物を混合して溶媒を構成する場合には、混合した状態での固有粘度が 10.0 mPa・s 以下であればよい。このような非水溶媒としては、比較的誘電率の高い高誘電率溶媒を主に用い、さらに複数の低粘度溶媒を混合したものをを用いることが望ましい。

高誘電率溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、スルホラン酸、 $\gamma$ -ブチロラクトンあるいはバレロラクトン類などが挙げられ、これらのいずれか 1 種または 2 種以上を混合して用いてもよい。

低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネートあるいはジメチルカーボネートなどの対称の鎖状炭酸エステル、メチルエチルカーボネートあるいはメチルプロピルカーボネートなどの非対称の鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチルあるいはプロピオン酸エチルなどのカルボン酸エステル、またはリン酸トリメチルあるいはリン酸トリエチルなどのリン酸エステルなどが挙げられ、これらのいずれか 1 種または 2 種類以上を混合して用いてもよい。

また、上記溶媒種の他にも、ビニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシメタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン、2,4-ジフロロオロアニソール、2,6-ジフロロオロアニソールなどを用いることが好ましい。電池特性を改善することができるからである。なお、これらの非水溶媒における含有量は 40 容量%以下、さらには 20 容量%以下であることが望ましい。

リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{Li}$

$\text{BF}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiCl}$ あるいは $\text{LiBr}$ が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。2種以上混合して用いる場合、 $\text{LiPF}_6$ を主成分とすることが望ましい。 $\text{LiPF}_6$ は、導電率が高く、酸化安定性にも優れているからである。

これらリチウム塩の含有量（濃度）は溶媒に対して0.5mol/kg以上3.0mol/kg以下の範囲内であることが好ましい。この範囲外ではイオン伝導度の極端な低下により十分な電池特性が得られなくなる虞があるからである。

なお、電解液に代えて、高分子化合物または無機化合物よりなる保持体に電解液を保持させた電解質を用いてもよい。電解液（すなわち溶媒および電解質塩）については上述のとおりである。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に、電気化学的安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドの構造を持つ高分子化合物を用いることが望ましい。電解液に対する高分子化合物の添加量は、両者の相溶性によっても異なるが、通常、電解液の5質量%～50質量%に相当する高分子化合物を添加することが好ましい。

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを集電体21aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して合剤層21bを形成し、正極21を作製する。

次いで、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料と、結着剤とを混合し

て負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチルー2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを集電体22aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して合剤層22bを形成し、負極22を作製する。その際、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の円形度、体積弾性率あるいは貫通孔の有無などを調整し、合剤層22bの吸液特性を制御する。

続いて、集電体21aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、集電体22aに負極リード26を溶接などにより取り付け。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12, 13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。これにより、第1図に示した二次電池が完成する。

この二次電池は次のように作用する。

この二次電池では、充電を行うと、合剤層21bからリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して、まず、合剤層22bに含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、充電容量がリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力を超え、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そののち、充電を終了するまで負極22にはリチウム金属が析出し続ける。

次いで、放電を行うと、まず、負極22に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、セパレータ23に含浸された電解質を介して、合剤層21bに吸蔵される。更に放電を続けると、合剤層22b中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが離脱し、電解質を介して合剤層21bに吸蔵される。よって、この二次電池では、従来のいわゆるリチウム二次電池および

リチウムイオン二次電池の両方の特性、すなわち高いエネルギー密度および良好な充放電サイクル特性が得られる。

特に本実施の形態では、負極 22 の合剤層 22 b が、23℃においてプロピレンカーボネート 1  $\mu\text{dm}^3$  を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴 P との接触角  $\theta$  が 100 秒以内に 10 度以下となる吸液特性を有しているので、合剤層 22 b に電解液が迅速かつ均一に染み込む。よって、合剤層 22 b の全体においてリチウム金属が均一に析出し、リチウム金属が偏析して析出したリチウム金属が脱落したり、析出したリチウムと電解液とが反応してリチウムの損失が生じてしまうことが抑制される。

このように本実施の形態によれば、合剤層 22 b が、23℃においてプロピレンカーボネート 1  $\mu\text{dm}^3$  を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴 P との接触角  $\theta$  が 100 秒以内に 10 度以下となる吸液特性を有するようにしたので、合剤層 22 b に電解液を迅速かつ均一に染み込ませることができ、それにより、合剤層 22 b の全体にリチウム金属を均一に析出させることができる。よって、エネルギー密度を高く保持しつつ、優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

従って、携帯電話、PDA あるいはノート型コンピュータに代表される携帯型電子機器の小型化および軽量化に貢献することができる。

また、本実施の形態では、負極活物質の陰影の平均円形度を 0.7 以上とする、または負極活物質として 14 GPa 以上の体積弾性率を有するもの、あるいは表面の少なくとも一部に体積弾性率が 14 GPa 以上の被膜を有するものを用いる、または貫通孔を有する負極活物質の合剤層 22 b における含有量を 50 質量%以上とするようにしたので、容易に本実施の形態に係る負極 22 を得ることができる。

なお、上記実施の形態では、負極 22 の容量が、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分との和により表される二次電池を例に挙げて説明したが、他の構成を有する二次電池についても本実施の形態に係る負極 22 を同様に用いることができる。

他の構成を有する二次電池としては、例えば、負極の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分で表されるいわゆるリチウムイオン二次電池が挙げられる。

リチウムイオン二次電池は、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の量が正極活物質に対して相対的に多く、充電の途中において負極にリチウム金属が析出しないことを除き、他は上記二次電池と同様の構成を有する。

なお、リチウムイオン二次電池の場合、満充電（完全充電）になるまでに、リチウムイオンが負極に吸蔵されてから固体内拡散する必要があるために、負極 2 への電解液の染み込みの早さは、非現実的に遅くない限り、負極の反応部分を制限するものではないが、合剤層に電解液を迅速かつ均一に染み込ませることができれば、電極反応を十分に行わせることができる。よって、リチウムイオン二次電池においても、電極の合剤層が、23℃においてプロピレンカーボネート  $1 \mu\text{dm}^3$  を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴との接触角が100秒以内に10度以下となる吸液特性を有するようにすれば、エネルギー密度を高く保持しつつ、充放電サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

（実施例 1-1～1-18）

まず、負極活物質である粉末状のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料 90 質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 10 質量%とを混合して負極合剤を調製した。その際、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として、実施例 1-1～1-6 では、易黒鉛化性コークス粒子の原料フィラーをピッチバインダーで練り固めた成型物を 3000℃で黒鉛化処理することにより得られた、リチウムの吸蔵反応における電気化学当量が  $512 \text{mAh}/\text{cm}^3$ 、体積弾性率が 11.0 GPa の人造黒鉛を用い、陰影の平均円形度を 0.75 と 0.65 とで変化させた。また、実施例 1-7～1-10 では、体積弾性率が 13.5 GPa、リチウムの吸蔵反応における電気化学当量が  $576 \text{mAh}/\text{cm}^3$  の天然黒鉛の表面にフルフリルアルコール樹脂を被覆し 1000℃で焼成することにより得られた、粉末全体での体積弾性率が 14.5 GPa、陰影の平均円形度が 0.60 の天然黒鉛を用いた。更に、実施例 1-11, 1-12 では、体積弾性率が 13.5 GPa、陰影の平均円形度が 0.60、リチウムの吸蔵反応における電気化学当量が  $576 \text{mAh}/\text{cm}^3$  の天然黒鉛を用いた。加えて、実施例 1-13～1-18 では、貫通孔を有し、陰影の平均円形度が 0.60、体積弾性率が 11.0 G

P a の人造黒鉛と、貫通孔を有しない、陰影の平均円形度が 0.60、体積弾性率が 11.0 GPa の人造黒鉛とを混合したものを用いた。貫通孔を有する人造黒鉛は、実施例 1-1 ~ 1-6 よりもピッチバインダーの量を増やし、細孔を大きくすることにより、粒子内の細孔を貫通させて作製した。貫通孔を有する粉末状の負極活物質の合剤層 22b における含有量は、55 質量%と 45 質量%とで変化させた。なお、細孔の貫通の有無は粒子の断面を電子顕微鏡で観察することにより調べた。

次いで、負極合剤を溶剤である N-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の負極合剤スラリーとしたのち、厚み 15  $\mu\text{m}$  の帯状銅箔よりなる集電体 22a の両面に均一に塗布して乾燥させ、一定圧力で圧縮成型することにより、合剤層 22b を形成し、総厚み 160  $\mu\text{m}$  の負極 22 を作製した。その際、実施例 1-1 ~ 1-18 で圧力を変化させることにより表 1 ~ 3 に示したように合剤層 22b の体積密度を変化させた。

得られた実施例 1-1 ~ 1-18 の負極 22 について合剤層 22b の吸液特性を調べた。具体的には、プロピレンカーボネート 1  $\mu\text{dm}^3$  をシリンジで量り取り、作製した負極 22 の合剤層 22b の上に滴下し、23℃においてプロピレンカーボネートと合剤層 22b との接触角  $\theta$  が 10 度以下になるまでの時間（吸液終了時間）をストップウォッチにより計測した。その結果を表 1 ~ 3 および第 4 図 ~ 第 6 図に示す。

また、実施例 1-1 ~ 1-6 に対する比較例 1-1, 1-2 として、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の陰影の平均円形度、または合剤層の体積密度を変えたことを除き、他は実施例 1-1 ~ 1-6 と同様にして負極を作製した。また、実施例 1-7 ~ 1-12 に対する比較例 1-3, 1-4 として、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の体積弾性率が 13.5 GPa、リチウムの吸蔵反応における電気化学当量が 576  $\text{mAh} / \text{cm}^3$  の天然黒鉛を用い、合剤層の体積密度を変えたことを除き、他は実施例 1-7 ~ 1-12 と同様にして負極を作製した。更に、実施例 1-13 ~ 1-18 に対する比較例 1-5, 1-6 として、貫通孔を有する粉末状の負極活物質の含有量、または合剤層 22b の体積密度を変えたことを除き、他は実施例 1-13 ~ 1-18 と同様にして負極を作製した。

比較例 1-1～1-6 の負極についても、実施例 1-1～1-18 と同様にして吸液特性を調べた。得られた結果を表 1～3 および第 4 図～第 6 図に合わせて示す。

表 1～3 および第 4 図～第 6 図から明らかなように、体積密度が  $1.6 \text{ g/cm}^3$  以上になると急激に吸液性が悪化するが、粉末状の負極活物質の陰影の平均円形度を 0.7 以上とする、または粉末状の負極活物質の体積弾性率を  $1.4 \text{ GPa}$  以上とする、または貫通孔を有する粉末状の負極活物質の合剤層 22b における含有量を 50 質量%以上とすれば、その劣化を抑制することができ、体積密度を  $1.8 \text{ g/cm}^3$  以上としても、 $23^\circ\text{C}$  においてプロピレンカーボネート  $1 \text{ dm}^3$  と負極 22 との接触角  $\theta$  が  $10^\circ$  以下になるまでの時間を 100 秒以内とすることができた。

また、作製した実施例 1-1～1-18 および比較例 1-1～1-6 の負極 22 を用いて、負極 22 の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分で表されるリチウムイオン二次電池を作製した。なお、その形状は、第 1 図および第 2 図に示したような円筒型とした。

その際、正極 21 は次のようにして作製した。まず、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と炭酸コバルト ( $\text{CoCO}_3$ ) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$  (モル比) の割合で混合し、空気中において  $900^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成して、正極活物質としてのリチウム・コバルト複合酸化物を得た。得られたリチウム・コバルト複合酸化物について X 線回折測定を行ったところ、JCPDS ファイルに登録された  $\text{LiCoO}_2$  のピークとよく一致していた。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物を粉砕してレーザ回折法で得られる累積 50% 粒径が  $15 \mu\text{m}$  の粉末状とし、正極活物質とした。

続いて、このリチウム・コバルト複合酸化物粉末 95 質量%と炭酸リチウム粉末 5 質量%とを混合し、この混合物 94 質量%と、導電剤であるケッチェンブラック 3 質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量%とを混合して正極合剤を調製した。正極合剤を調製したのち、この正極合剤を溶剤である N-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の正極合剤スラリーとし、厚み  $20 \mu\text{m}$  の帯状アルミニウム箔よりなる集電体 21a の両面に均一に塗布して乾燥さ

せ、ロールプレス機で圧縮成型して合剤層 2 1 b を形成し、総厚み 1 5 0  $\mu\text{m}$  の正極 2 1 を作製した。

電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを等体積で混合した溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を 1. 5  $\text{mol/dm}^3$  の含有量で溶解させたものを用いた。セパレータ 2 3 には、厚み 2 7  $\mu\text{m}$  の微多孔性ポリエチレン延伸フィルムを用いた。巻回電極体 2 0 の外径は 1 3 mm 強程度とし、電池の大きさは、直径 1 4 mm、高さ 6 5 mm とした。

作製した電池について充放電試験を行い、定格放電容量、定格エネルギー密度および放電容量維持率を求めた。その際、充電は、4 0 0 mA の定電流で電池電圧が 4. 2 V に達するまで行ったのち、4. 2 V の定電圧で充電時間の総計が 4 時間に達するまで行い、放電は、4 0 0 mA の定電流で電池電圧が 2. 7 5 V に達するまで行った。定格放電容量は 2 サイクル目の放電容量とし、この値により定格エネルギー密度を算出した。放電容量維持率は、2 サイクル目の放電容量に対する 3 0 0 サイクル目の放電容量の比率、すなわち (3 0 0 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量)  $\times 100$  として算出した。表 4 ~ 6 に代表して実施例 1 - 3, 1 - 4, 1 - 9, 1 - 1 0, 1 - 1 5, 1 - 1 6 の結果を比較例 1 - 1 ~ 1 - 6 の結果と共に示す。

表 4 ~ 6 から分かるように、吸液終了時間が 1 0 0 秒以下の実施例 1 - 3, 1 - 4, 1 - 9, 1 - 1 0, 1 - 1 5, 1 - 1 6 では、放電容量維持率を 7 8 % 以上と高くすることができ、体積密度を上げてても放電容量維持率はほとんど低下しなかった。これに対して、吸液終了時間が 1 0 0 秒よりも長い比較例 1 - 1 ~ 1 - 6 では、放電容量維持率は 7 4 % 以下と低く、比較例 1 - 3, 1 - 4 および比較例 1 - 5, 1 - 6 では、体積密度を上げると放電容量維持率が極端に低下した。すなわち、合剤層 2 2 b が、2 3  $^{\circ}\text{C}$  においてプロピレンカーボネート 1  $\mu\text{dm}^3$  を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴 P との接触角  $\theta$  が 1 0 0 秒以内に 1 0 度以下となる吸液特性を有するようにすれば、電池容量およびエネルギー密度を高く保持しつつ充放電サイクル特性を向上できることが分かった。

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 6)

実施例 1 - 3, 1 - 4, 1 - 9, 1 - 1 0, 1 - 1 5, 1 - 1 6 および比較例

1-1～1-6と同様の負極22を用いて、負極22の容量が、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分との和により表される電池を作製した。その際、負極22の総厚みを $120\mu\text{m}$ としたことを除き、他は実施例1-3と同一とした。

実施例2-1～2-6および比較例2-1～2-6の二次電池についても、実施例1-3と同様にして、充放電試験を行い、定格放電容量、定格エネルギー密度および放電容量維持率を調べた。得られた結果を表7～9に示す。

表7～9から分かるように、吸液終了時間が100秒以下の実施例2-1～2-6では、放電容量維持率を71%以上と高くすることができ、体積密度を上げても放電容量維持率はほとんど低下しなかった。これに対して、吸液終了時間が100秒よりも長い比較例2-1～2-6では、放電容量維持率は68%以下と低く、体積密度を上げると極端に低下した。すなわち、負極22の容量が、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウム金属の析出・溶解による容量成分との和により表される二次電池においても、合剤層22bが、 $23^{\circ}\text{C}$ においてプロピレンカーボネート $1\mu\text{dm}^3$ を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴Pとの接触角 $\theta$ が100秒以内に10度以下となる吸液特性を有するようにすれば、電池容量およびエネルギー密度を高く保持しつつ、充放電サイクル特性を向上できることが分かった。

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例においては、負極22の合剤層22bが、 $23^{\circ}\text{C}$ においてプロピレンカーボネート $1\mu\text{dm}^3$ を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴Pとの接触角 $\theta$ が100秒以内に10度以下となる吸液特性を有するようにしたが、正極21、または正極21および負極22の両方が、上記吸液特性を有するようにしてもよい。

また、上記実施の形態および実施例においては、軽金属としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいは

これらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料、正極活物質、非水溶媒、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。但し、軽金属としてリチウムまたはリチウムを含む合金を用いるようにすれば、現在実用化されているリチウムイオン二次電池との電圧互換性が高いので好ましい。なお、軽金属としてリチウムを含む合金を用いる場合には、電解質中にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよく、また、負極にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよい。

更に、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する円筒型の二次電池について説明したが、本発明は、巻回構造を有する楕円型あるいは多角形型の二次電池、または正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型あるいは角型などの二次電池についても適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

以上説明したように本発明の電極、または電池によれば、合剤層が、23℃においてプロピレンカーボネート1  $\mu\text{dm}^3$  を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴との接触角が100秒以内に10度以下になることで示される吸液特性を有するようにしたので、合剤層に電解液を迅速かつ均一に染み込ませることができる。よって、エネルギー密度を高く保持しつつ、優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

(表 1)

	平均 円形度	体積弾性率 (GPa)	貫通孔を有する 負極活物質の 含有量 (質量%)	体積密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸液終了 時間 (秒)
実施例 1-1	0.75	11.0	0	1.2	18
実施例 1-2	0.75	11.0	0	1.4	28
実施例 1-3	0.75	11.0	0	1.6	76
実施例 1-4	0.75	11.0	0	1.8	97
実施例 1-5	0.65	11.0	0	1.2	25
実施例 1-6	0.65	11.0	0	1.4	41
比較例 1-1	0.65	11.0	0	1.6	264
比較例 1-2	0.65	11.0	0	1.8	1151

(表 2)

	平均 円形度	体積弾性率 (GPa)	貫通孔を有する 負極活物質の 含有量 (質量%)	体積密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸液終了 時間 (秒)
実施例 1-7	0.60	14.5	0	1.2	19
実施例 1-8	0.60	14.5	0	1.4	31
実施例 1-9	0.60	14.5	0	1.6	53
実施例 1-10	0.60	14.5	0	1.8	91
実施例 1-11	0.60	13.5	0	1.2	28
実施例 1-12	0.60	13.5	0	1.4	39
比較例 1-3	0.60	13.5	0	1.6	127
比較例 1-4	0.60	13.5	0	1.8	951

(表 3)

	平均 円形度	体積弾性率 (GPa)	貫通孔を有する 負極活物質の 含有量 (質量%)	体積密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸液終了 時間 (秒)
実施例 1-13	0.60	11.0	55	1.2	15
実施例 1-14	0.60	11.0	55	1.4	34
実施例 1-15	0.60	11.0	55	1.6	56
実施例 1-16	0.60	11.0	55	1.8	81
実施例 1-17	0.60	11.0	45	1.2	24
実施例 1-18	0.60	11.0	45	1.4	35
比較例 1-5	0.60	11.0	45	1.6	105
比較例 1-6	0.60	11.0	45	1.8	427

(表 4)

	負極の構成				定格 放電 容量 (mAh)	定格 エネルギー 密度 (Wh/l)	放電 容量 維持率 (%)
	平均 円形度	体積 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸液 終了時間 (秒)	総厚み ( $\mu$ m)			
実施例 1-3	0.75	1.6	76	160	857.2	325.7	81
実施例 1-4	0.75	1.8	97	160	857.2	338.6	80
比較例 1-1	0.65	1.6	264	160	856.6	325.5	52
比較例 1-2	0.65	1.8	1151	160	856.6	338.4	54

(表 5)

	負極の構成				定格 放電 容量 (mAh)	定格 エネルギー 密度 (Wh/l)	放電 容量 維持率 (%)
	体積 弾性率 (GPa)	体積 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸液 終了時間 (秒)	総厚み ( $\mu$ m)			
実施例 1-9	14.5	1.6	53	160	892.5	339.1	79
実施例 1-10	14.5	1.8	91	160	927.8	352.5	78
比較例 1-3	13.5	1.6	127	160	891.2	338.6	54
比較例 1-4	13.5	1.8	951	160	926.5	352.0	35

(表 6)

	負極の構成				定格 放電 容量 (mAh)	定格 エネルギー 密度 (Wh/l)	放電 容量 維持率 (%)
	貫通孔を 有する 負極活物質 の含有量 (質量%)	体積 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸液 終了時間 (秒)	総厚み (μm)			
実施例 1-15	55.0	1.6	56	160	863.9	328.3	84
実施例 1-16	55.0	1.8	81	160	898.1	341.3	83
比較例 1-5	45.0	1.6	105	160	861.3	327.3	74
比較例 1-6	45.0	1.8	427	160	895.4	340.3	66

(表 7)

	負極の構成				定格 放電 容量 (mAh)	定格 エネルギー 密度 (Wh/l)	放電 容量 維持率 (%)
	平均 円形度	体積 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸液 終了時間 (秒)	総厚み (μm)			
実施例 2-1	0.75	1.6	76	120	946.1	356.6	73
実施例 2-2	0.75	1.8	97	120	973.4	366.9	71
比較例 2-1	0.65	1.6	264	120	945.7	356.4	52
比較例 2-2	0.65	1.8	1151	120	973.0	366.7	34

(表 8)

	負極の構成				定格 放電 容量 (mAh)	定格 エネルギー 密度 (Wh/l)	放電 容量 維持率 (%)
	体積 弾性率 (GPa)	体積 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸液 終了時間 (秒)	総厚み (μm)			
実施例 2-3	14.5	1.6	53	120	953.1	359.4	73
実施例 2-4	14.5	1.8	91	120	980.6	369.9	71
比較例 2-3	13.5	1.6	127	120	952.2	358.8	54
比較例 2-4	13.5	1.8	951	120	979.7	369.2	35

(表 9)

	負極の構成				定格 放電 容量 (mAh)	定格 エネルギー 密度 (Wh/l)	放電 容量 維持率 (%)
	貫通孔を 有する 負極活物質 の含有量 (質量%)	体積 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸液 終了時間 (秒)	総厚み (μm)			
実施例 2-5	55.0	1.6	56	120	947.5	357.1	77
実施例 2-6	55.0	1.8	81	120	974.9	367.4	74
比較例 2-5	45.0	1.6	105	120	946.3	356.6	68
比較例 2-6	45.0	1.8	427	120	973.6	366.9	59

## 請求の範囲

1. 粉末状の電極活物質を含む合剤層を有し、

前記合剤層は、 $23^{\circ}\text{C}$ においてプロピレンカーボネート  $1\ \mu\text{dm}^3$  を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴との接触角が100秒以内に10度以下になることで示される吸液特性を有する

ことを特徴とする電極。

2. 前記電極活物質の陰影の平均円形度が0.7以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極。

3. 前記電極活物質は、14 GPa以上の体積弾性率を有する、または表面の少なくとも一部に体積弾性率が14 GPa以上の被膜を有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極。

4. 前記電極活物質の少なくとも一部は粉末を貫通する細孔を有し、

この貫通孔を有する電極活物質の前記合剤層における含有量は50質量%以上である

ことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極。

5. 正極および負極と共に、電解液を備えた電池であって、

前記正極および前記負極のうちの少なくとも一方は、粉末状の電極活物質を含むと共に、 $23^{\circ}\text{C}$ においてプロピレンカーボネート  $1\ \mu\text{dm}^3$  を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴との接触角が100秒以内に10度以下になることで示される吸液特性を有する合剤層を備えた

ことを特徴とする電池。

6. 前記電極活物質の陰影の平均円形度が0.7以上であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の電池。

7. 前記電極活物質は、14 GPa以上の体積弾性率を有する、または表面の少なくとも一部に体積弾性率が14 GPa以上の被膜を有することを特徴とする請求の範囲第5項記載の電池。

8. 前記電極活物質の少なくとも一部は粉末を貫通する細孔を有し、

この貫通孔を有する電極活物質の前記合剤層における含有量は50質量%以上

である

ことを特徴とする請求の範囲第 5 項記載の電池。

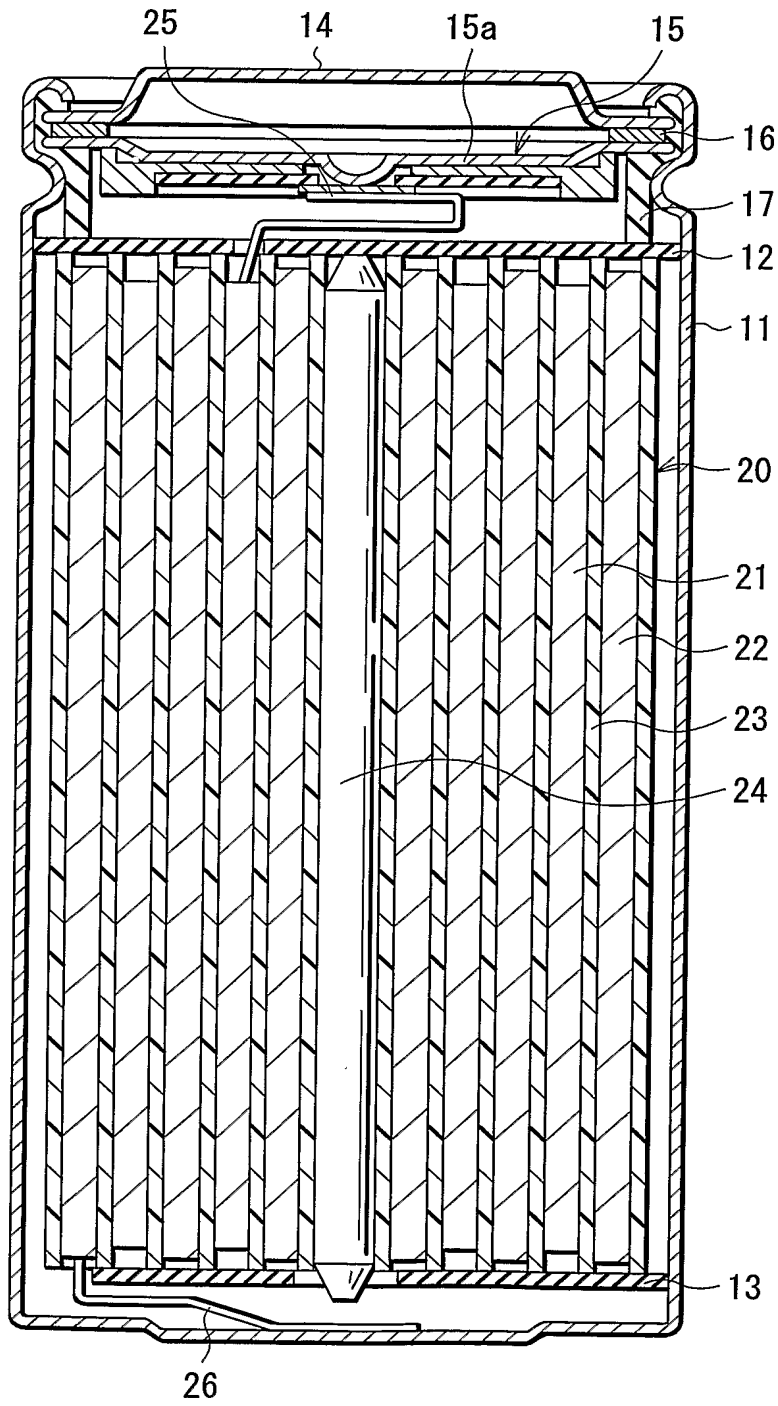
9. 前記負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、

前記負極の合剤層は、前記吸液特性を有する

ことを特徴とする請求の範囲第 5 項記載の電池。

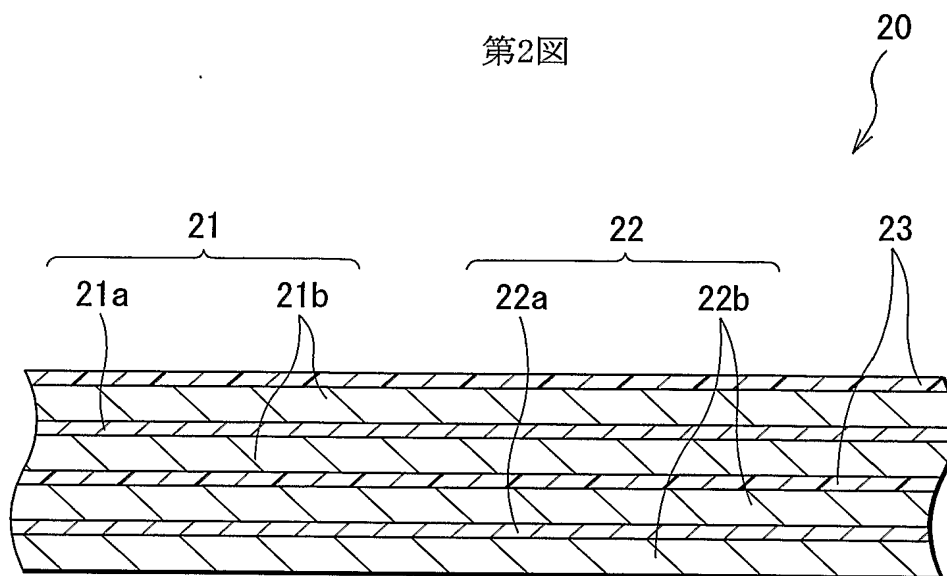
1/5

第1図

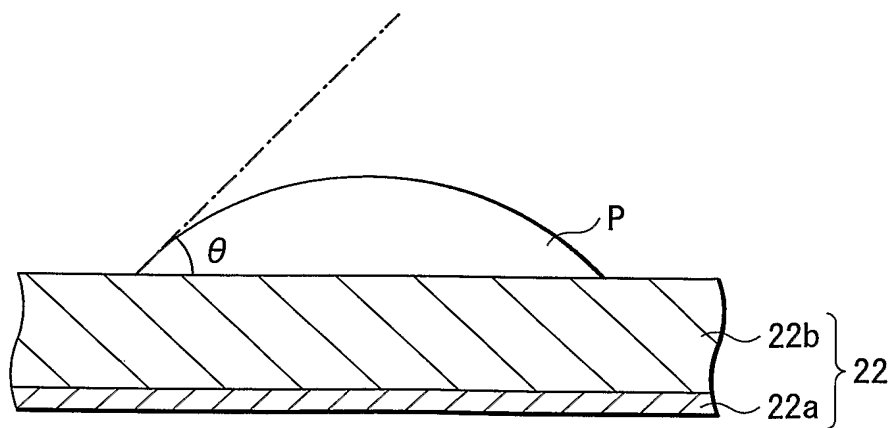


2/5

第2図

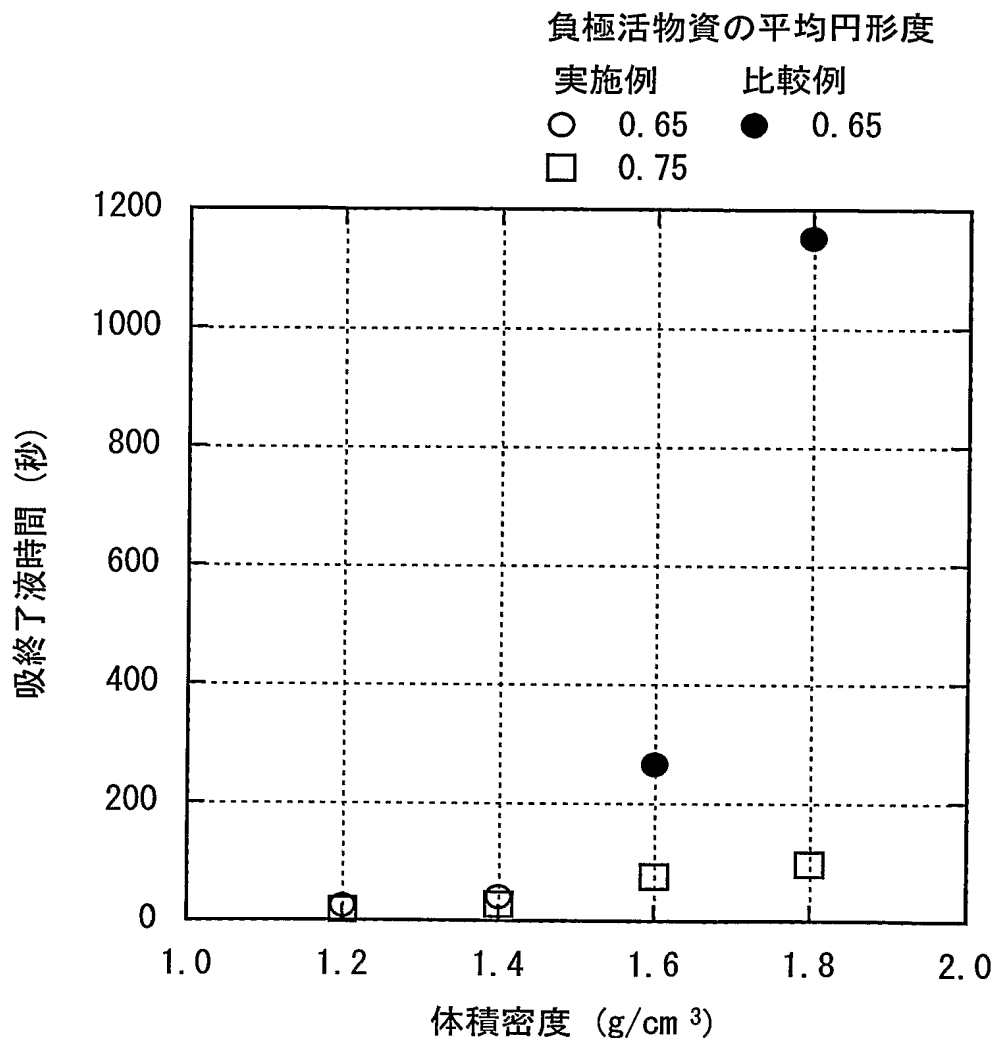


第3図



3/5

第4図



4/5

第5図

負極活物資の体積弾性率

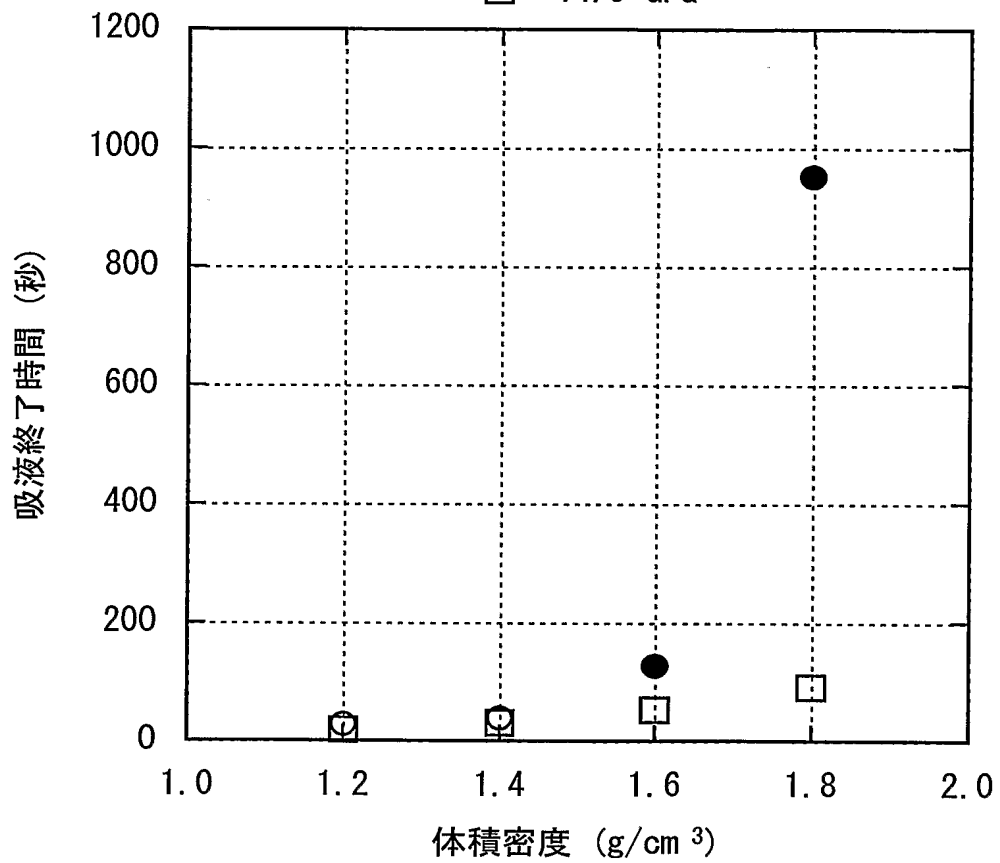
実施例

比較例

○ 13.5 GPa

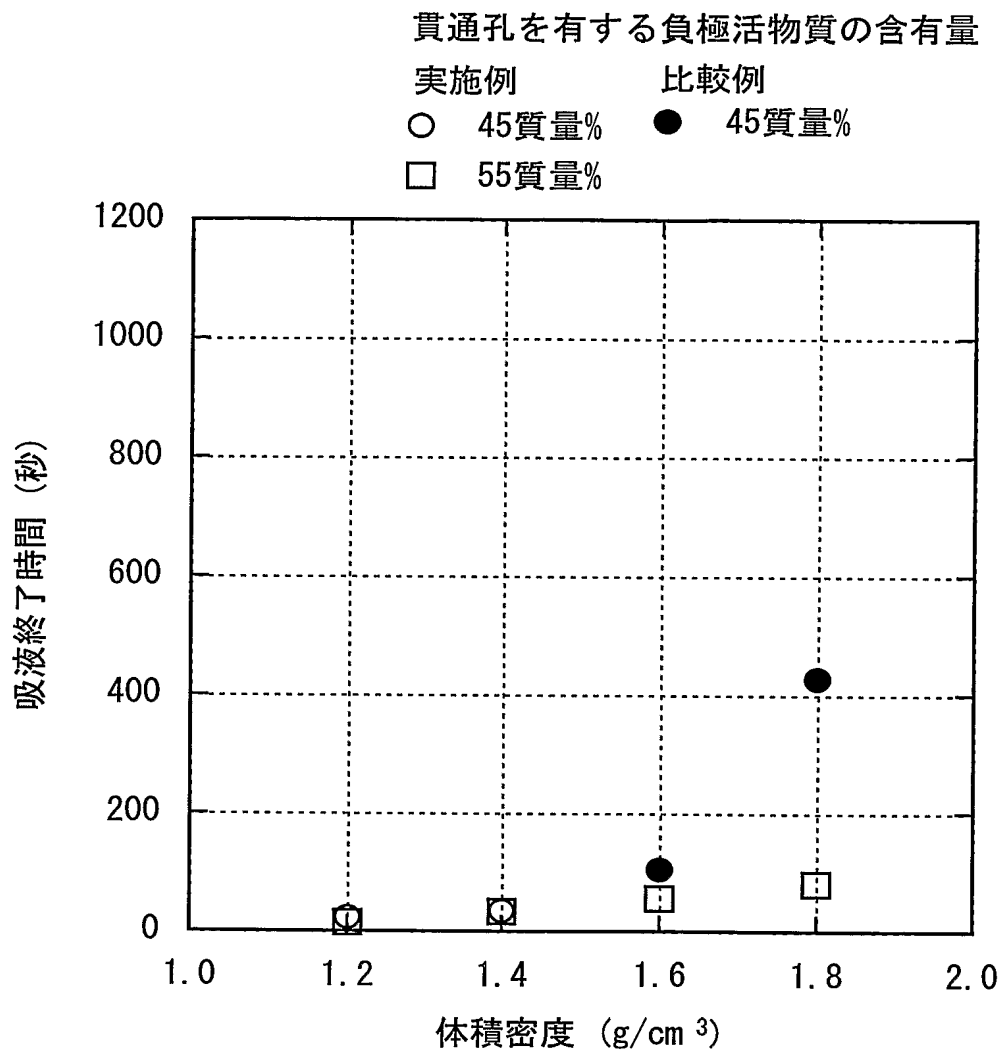
● 13.5 GPa

□ 14.5 GPa



5/5

第6図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07702

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-56896 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 February, 2002 (22.02.02), Claims 1 to 7; examples; comparative examples & EP 1179869 A2 & US 2002/37450 A1	1, 2, 5, 6, 9 3, 4, 7, 8
A	JP 8-293323 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 November, 1996 (05.11.96), Par. No. [0021]; table 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2000-58039 A (Masaru SUGITA), 25 February, 2000 (25.02.00), Claims 1 to 15 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 August, 2003 (15.08.03)Date of mailing of the international search report  
02 September, 2003 (02.09.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07702

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-260636 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 September, 2002 (13.09.02), Claims 1 to 3; examples (Family: none)	1-9
A	EP 495613 A2 (Toshiba Corp.), 22 July, 1992 (22.07.92), Claims 1 to 21 & JP 5-89879 A & US 5244757 A	3, 4, 7, 8
A	JP 2001-351627 A (FDK Kabushiki Kaisha), 21 December, 2001 (21.12.01), Claim 1 (Family: none)	3, 4, 7, 8
A	JP 2000-12035 A (Yuasa Corp.), 14 January, 2000 (14.01.00), Claims 1, 2; Par. No. [0008] (Family: none)	1-9
A	JP 9-213372 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 August, 1997 (15.08.97), Claims 1 to 4; Par. No. [0011] (Family: none)	1-9
A	JP 7-105935 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), Claim 1; Par. No. [0023] (Family: none)	1-9
A	JP 7-105940 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), Claim 1; Par. No. [0016] (Family: none)	1-9
A	JP 6-60877 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 March, 1994 (04.03.94), Claims 1 to 5; Par. No. [0033] (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup>. H01M 4/02, 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup>. H01M 4/02, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-56896 A, (松下電器産業株式会社), 2002. 02. 22 請求項1-7、実施例及び比較例 & EP 1179869 A2 & US 2002/37450 A1	1, 2, 5, 6, 9 3, 4, 7, 8
A	JP 8-293323 A, (三菱化学株式会社), 1996. 11. 05 段落0021、表 1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2000-58039 A, (杉田 勝), 2000. 02. 25 請求項1-15 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 08. 03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司



4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2002-260636 A, (松下電器産業株式会社), 2002. 09. 13 請求項1-3、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	EP 495613 A2, (株式会社東芝), 1992. 07. 22, 請求項1-21 & JP 5-89879 A & US 5244757 A	3, 4, 7, 8
A	JP 2001-351627 A, (エフ・ディー・ケイ株式会社), 2001. 12. 21 請求項1 (ファミリーなし)	3, 4, 7, 8
A	JP 2000-12035 A, (株式会社ユアサコーポレーション), 2000. 01. 14 請求項1, 2、段落0008 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 9-213372 A, (松下電器産業株式会社), 1997. 08. 15 請求項1-4、段落0011 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 7-105935 A, (松下電器産業株式会社), 1995. 04. 21 請求項1、段落0023 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 7-105940 A, (松下電器産業株式会社), 1995. 04. 21 請求項1、段落0016 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 6-60877 A, (三洋電機株式会社), 1994. 03. 04 請求項1-5、段落0033 (ファミリーなし)	1-9